

<p>92-167903/21 A87 F06 OEFFENTLICHE PRUEFSTELLE & TEXTIL 90.11.07 90DE-4035378 (92.05.14) D06M 15/03, D01F 1/10, D06M 15/423, D01F 11/00 Antiperspirant finish for polyester textiles - comprises cyclodextrin and/or derivs. chemically and/or physically bonded by cellulose polymer C92-077281 Addnl. Data: POI:AKIS K. BUSCHMANN H J. SCHOLLMAYER E</p>	<p>OEFF- 90.11.07 *DE 4035378-A A(3-AA, 12-G3) F(3-C, 3-C2)</p>
<p>Textile material (I) is claimed, esp. fibre, filament, yarn, randomly oriented fibre or sheet material, with a finish (II) applied to the material. The novelty is that (II) is a cyclodextrin and/or cyclodextrin deriv. (III) chemically and/or physically fixed onto (I). Also claimed is the prodn. of (I) spun from the melt or from soln. by melting or dissolving the required polymer (IV), adding 0.5-25 wt. % (III) (w.r.t. amt. of IV) and passing through a spinning nozzle to give fibre, filament or yarn. USE/ADVANTAGE The invention provides an anti-soiling/staining textile finish which is esp. effective in preventing staining or odour due to perspiration. Perspiration components and decompsn. prods. thereof (e.g. butyric acid) are intercal-</p>	<p>ated in the internal spaces in the cyclodextrin moles. without penetrating the fibre material itself (e.g. polyester, PA6, PA66, cellulose, CA, PAN etc.), and are subsequently displaced by detergents when washed. PREFERRED (III) is spun in with the fibre etc. and pref. directly chemically bonded to free functional gps. on (I), or (III) is bonded via a polymeric cpd. in which case (IV) is or contains cellulose and the polymeric cpd. (V) is dimethylol or dimethoxymethyl urea, methoxymethyl melamine, dimethylol alkanediol alkanediol diurethane, dimethylol ethylene, dimethylol dihydroxyethylene, dimethylol propylene, dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethyl propylene or dimethylol-5-hydroxypropylene urea, dimethylol hexahydrotriazinone, dimethoxymethyl urone, tetramethylol acetylene diurea, dimethylol carbamates and/or methylol acrylamide or chemically and/or physically bonded via anchor gps. on (III), pref. alkyl, aryl, alkylaryl and/or linear oligomeric ethylene glycol terephthalate gps.; pref. concn. of (III) is 2-10 wt. % (III) contains 5-12 glucose units and comprises beta cycl-</p> <p>DE4035378-A*</p>

<p>odextrin or a mixt. of alpha-, beta- and gamma- cyclodextrin or derivs.; (III) is in the outer regions of the cross section of (I); the polymer is shock cooled immediately after leaving the nozzle; (I) is treated with a soln. or dispersion of (III) at 50-150°C to react functional gps. in (IV) with the free H gps. in (III), esp. with cleavage of water or a mixt. of (III) and 1-10 (2-6) wt. % cpd. (V) (w.r.t. I) is applied to (I) and heated at 130-190°C for 1-8 mins.) to form a polymeric bond, or (I) is treated for 10-90 mins. at 60-140 (80-130)°C with an (aq.) soln. or dispersion of (III) contg. anchor gps. EXAMPLE Standard cotton fabric (100g/m²) was immersed for 2 mins. in a bath contg. 50g/l dimethylolurea, 10g/l MgCl₂. 6H₂O, 1g/l (NH₄)₂SO₄ and x g/l beta cyclodextrin (III), pad treated at 3m/min. at a line pressure of 40kp/cm², stored for 1.5 hrs. and condensed for 2 mins. at 150°C on a tenter frame. The treated material was then dipped in butyric acid soln. (10g/l), squeezed out and washed; as the concn. of (III) increased from 0 g/l to 50g/l, the residual butyric acid concn. in the test soln. rapidly decreased from 10g/l to below 1.0g/l (from x = 25g/l upwards); after washing for 10 mins. at 30°C with a soln. contg. 2g/l commercial</p>	<p>detergent, followed by two 10 min. rinses with water at 1:10 bath ratio, the treated material contained no butyric acid (GC analysis); similar results w.r.t. butyric acid absorption/desorption were obt'd. even with treated fabric which had been washed 50 times as above.(11pp1712PADwg No0/3).</p> <p>DE4035378-A</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 35 378 C 2

⑤① Int. Cl.⁷:
D 06 M 15/03
D 06 M 15/423
D 01 F 1/10
D 01 F 11/00

⑳ Aktenzeichen: P 40 35 378.8-43
㉑ Anmeldetag: 7. 11. 1990
㉒ Offenlegungstag: 14. 5. 1992
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 11. 2000

DE 40 35 378 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Öffentliche Prüfstelle und Textilinstitut für
Vertragsforschung eV, 47798 Krefeld, DE

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦② Erfinder:

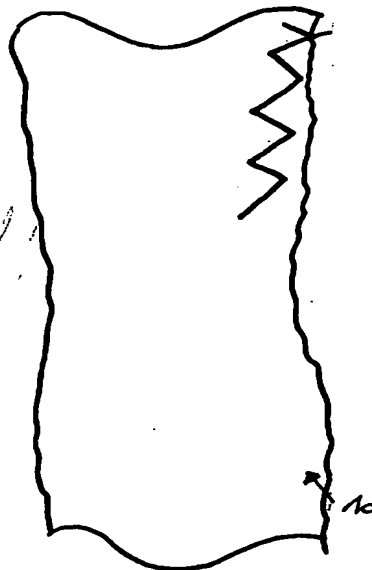
Poulakis, Konstantinos, Dipl.-Chem., 47798 Krefeld,
DE; Buschmann, Hans-Jürgen, Dr.rer.nat., 47807
Krefeld, DE; Schollmeyer, Eckard, Prof.
Dr.rer.nat.habil., 47906 Kempen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 47 46 734

⑤④ Textiles Material sowie Verfahren zur Herstellung eines derartigen textilen Materials

⑤⑦ Textiles Material, insbesondere Faser, Filament, Garn,
Haufwerk oder Flächengebilde, mit einer auf das Material
applizierten Ausrüstung, dadurch gekennzeichnet, daß
das Material als Ausrüstung mindestens ein Cyclodextrin
und/oder Cyclodextrinderivat aufweist in einer Konzen-
tration zwischen 0,5 und 25 Gew%, bezogen auf das texti-
le Material, das chemisch und/oder physikalisch an dem
textilen Material fixiert ist.

Emulsifizierung



TM/4-23906
literatur

DE 40 35 378 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein textiles Material, insbesondere eine Faser, ein Filament, ein Garn, ein Haufwerk oder ein Flächengebilde, mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen textilen Materials mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 12.

Um die Eigenschaften eines textilen Materials, wie beispielsweise einer Faser, eines Filamentes, eines Garnes, eines Haufwerkes oder eines Flächengebildes, gezielt zu verändern, ist es bekannt, diese zuvor genannten textilen Materialien mit Ausrüstungen zu versehen. So werden z. B. zellulosehaltige textile Materialien in der Regel im Rahmen der Hochveredlung mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Produkt ausgerüstet, um hierdurch gezielt beispielsweise das Knitterverhalten eines derartigen textilen Materials zu verbessern. Darüber hinaus sind Ausrüstungen bekannt, durch die das Anschmutzverhalten bzw. das Auswaschen von Schmutz aus textilen Materialien verbessert wird. Zu diesem Zweck werden üblicherweise die sog. Soil-Release-Ausrüstungsprodukte, bei denen es sich um polymere Substanzen, wie beispielsweise Polyacrylate, handelt, vorzugsweise im Rahmen der Hochveredlung auf das textile Material appliziert. Die zuvor beschriebene Ausrüstung bewirkt dann, daß beim Waschen der in das textile Material eingedrungene Schmutz leichter entfernt werden kann und verhindert somit nicht das eigentliche Eindringen des Schmutzes in das textile Material. Um das Eindringen des Schmutzes in das textile Material zu verhindern, sind die sog. Stain-Repellency-Ausrüstungen (schmutzabweisende Ausrüstungen) bekannt, die die äußere Oberfläche des textilen Materials mit einer polymeren Schutzschicht versehen. Die hierfür eingesetzten Produkte sind beispielsweise auf Basis von Fluor-Carbonsäuren aufgebaut.

Die vorstehend beschriebenen Ausrüstungen verhindern jedoch nicht in nennenswertem Umfang die Schweißaufnahme der textilen Materialien. Dies führt dazu, daß sich Schweiß im Inneren der textilen Materialien ablagert und hier unter Ausbildung von stark geruchsbildenden Stoffen abgebaut wird, die dann so fest in den textilen Materialien, insbesondere in synthetischen oder synthesefaserhaltigen Materialien, eingelagert sind, daß sie durch ein Waschen bzw. durch eine Reinigung nicht mehr entfernt werden können, so daß selbst gewaschene bzw. gereinigte textile Materialien diesen unangenehmen Schweißgeruch dauerhaft aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein textiles Material der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, dessen Ausrüstung besonders wirksam die Einlagerung von Schweiß und/oder Schweißabbauprodukten verhindert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein textiles Material mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene textile Material, bei dem es sich insbesondere um eine Faser, ein Filament, ein Garn, ein Haufwerk oder ein Flächengebilde, handelt, weist eine auf das Material applizierte Ausrüstung auf. Hierbei umfaßt die Ausrüstung mindestens ein Cyclodextrin und/oder mindestens ein Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 0,5 und 25 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, wobei das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat chemisch und/oder physikalisch an dem textilen Material fixiert ist.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß bei einem derartigen textilen Material, das als Ausrüstung mindestens ein chemisch und/oder physikalisch an dem textilen

Material gebundenes Cyclodextrin und/oder ein entsprechend gebundenes Cyclodextrinderivat aufweist, selbst bei einem extrem langen Gebrauch keine Diffusion von Schweiß und/oder Schweißabbauprodukten in das textile Material auftritt, so daß ein derartiges Material dementsprechend auch keinen dauerhaften Schweißgeruch besitzt. Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Schweiß bzw. die Schweißabbauprodukte, wie beispielsweise die Buttersäure, relativ langkettige hydrophobe Alkylreste aufweisen, innerhalb der unpolaren Hohlräume, die bei den Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten bestehen, eingelagert werden. Dies wiederum führt dazu, daß der Schweiß bzw. die Schweißabbauprodukte durch diese Einlagerung nicht an das entsprechend ausgerüstete textile Material gelangt, so daß sie dementsprechend auch nicht in das textile Material eindringen können. Bei einer anschließenden Wäsche bzw. Reinigung eines mit Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten ausgerüsteten Materials kommt es dann zu einer Verdrängung des in dem Hohlraum eingelagerten Schweißes bzw. der in dem Hohlraum eingelagerten Schweißprodukte durch Tensidmoleküle, die im Überschuß in der Waschflotte enthalten sind, so daß der nunmehr in die Waschflotte überführte Schweiß bzw. die in die Waschflotte überführten Schweißabbauprodukte zusammen mit der Waschflotte entfernt werden können. Beim anschließenden Spülen werden aufgrund der Verdünnung die Tensidmoleküle aus den Hohlräumen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate entfernt, so daß die Hohlräume erneut zur Aufnahme von Schweiß bzw. Schweißabbauprodukten zur Verfügung stehen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen textilen Materialien noch weitere Vorteile auf. So können in die Hohlräume der Cyclodextrine bzw. der Cyclodextrinderivate auch andere, vorzugsweise unpolare Verbindungen, eingelagert werden. So erlaubt beispielsweise das erfindungsgemäße textile Material, in diese Hohlräume Duftstoffe, vorzugsweise leichtflüchtige Parfümöle, einzulagern, so daß bei derartig ausgerüsteten textilen Materialien diese Duftstoffe über einen längeren Zeitraum hinweg in geringer Konzentration abdampfen. Hierdurch besteht die Möglichkeit, textilen Materialien einen dauerhaften und angenehmen Geruch zu verleihen. Sollte der Benutzer der textilen Materialien einen anderen Geruch wünschen, ist es dann lediglich erforderlich, die in den Hohlräumen eingelagerten Duftstoffe durch andere Duftstoffe zu verdrängen, wozu vorzugsweise diese anderen Duftstoffe im Überschuß angeboten werden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß synthetische textile Materialien, die die zuvor beschriebene Ausrüstung auf Basis der Cyclodextrine und/oder der Cyclodextrinderivate besitzen, ein hervorragendes Wasseraufnahmevermögen haben. Dies wiederum führt dazu, daß derartige textile Materialien im Vergleich zu herkömmlichen synthetischen textilen Materialien wegen des erneuten Wasseraufnahmevermögens einen wesentlich höheren Tragekomfort bewirken, da hier abhängig von dem Angebot an flüssigen oder gasförmigen Wasser dieses Wasser in unterschiedlichen Mengen in den Hohlräumen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate eingelagert wird, wobei ein Feuchtigkeitspuffer entsteht, der beim Tragen eines derartigen textilen Materials als besonders angenehm empfunden wird.

Auch wurde beobachtet, daß sich insbesondere unpolare Schmutz aus dem erfindungsgemäßen textilen Material besonders gut entfernen läßt, was darauf zurückgeführt wird, daß der unpolare Schmutz nicht in das textile Material eindringt, sondern vielmehr in den Hohlräumen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate eingelagert wird, wie dies vorstehend ausführlich für Schweiß und Schweißabbaupro-

dukte beschrieben ist.

Grundsätzlich bestehen mehrere Möglichkeiten, um bei dem erfindungsgemäßen textilen Material das Cyclodextrin bzw. das Cyclodextrinderivat an das textile Material chemisch und/oder physikalisch zu binden. So sieht eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Materials vor, daß hierbei das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat in die Faser, das Filament und/oder das Garn eingesponnen ist. Hierbei ist eine derartige physikalische Bindung des Cyclodextrins bzw. Cyclodextrinderivats an dem Material nur bei solchen Materialien denkbar, die synthetisch durch ein Schmelz- oder Lösungsmittelspinnverfahren hergestellt werden, so insbesondere bei einem Polyester-, Polyamid 6-, Polyamid 6.6-, Cellulose-, Celluloseacetat-, Polyacrylnitril- und/oder Polyalkylmaterial. Vorzugsweise werden bei einem derartigen Material die Spinnbedingungen dann so gewählt, daß das Cyclodextrin bzw. das Cyclodextrinderivat über den Querschnitt der Faser, des Filamentes und/oder des Garnes gesehen überwiegend im äußeren Bereich angeordnet ist, so daß die entsprechenden Hohlräume auch beispielsweise für den unpolaren Schmutz, den Schweiß, die Schweißabbauprodukte und/oder die Duftstoffe leicht zugänglich sind.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Materials weist Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate auf, die chemisch an dem textilen Material gebunden sind. Hierbei können diese Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate entweder direkt über frei zugängliche funktionelle Gruppen des textilen Materials oder über entsprechende Verbindungen, vorzugsweise bifunktionelle Verbindungen oder polymere Verbindungen, an die frei zugänglichen funktionellen Gruppen des textilen Materials chemisch gebunden sein. So ist es beispielsweise möglich, freie funktionelle Gruppen des textilen Materials, wie beispielsweise OH-, COOH-, NH₂-, andere saure Gruppen und/oder basische Gruppen, unter Abspaltung insbesondere von Wasser direkt mit den frei zugänglichen äußeren OH-Gruppen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate reagieren zu lassen, um so eine direkte chemische Verbindung zwischen dem Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat und den freien funktionellen Gruppen des textilen Materials zu erreichen. Ebenso kann man zunächst die zuvor genannten freien funktionellen Gruppen mit geeigneten bifunktionellen Verbindungen, wie beispielsweise bifunktionelle endständige Halogenalkane, unter Abspaltung von beispielsweise Salzsäure reagieren lassen, wobei dann in einer zweiten Reaktion, die gleichzeitig oder im Anschluß an die erste Reaktion ablaufen kann, die andere freie endständige Halogengruppe mit den frei zugänglichen OH-Gruppen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate umzusetzen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Materials sieht vor, daß hierbei das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat über eine polymere Verbindung chemisch an dem textilen Material gebunden ist. Eine derartige Anbindung der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate wird insbesondere bei solchen Materialien bevorzugt, die aus Cellulose bestehen oder Celluloseanteile aufweisen. Als polymere Verbindungen haben sich hierbei insbesondere Dimethylol-harnstoff (DMU), Dimethoxymethyl-harnstoff (DMUMe₂), Methoxymethyl-melamine, insbesondere Trimethoxymethyl-melamin bis Hexamethoxymethylmelamin, Dimethylol-alkandiol-diurethane, Dimethyloläthylenharnstoff (DMEU), Dimethylol-dihydroxy-äthylenharnstoff (DMDHEU), Dimethylol-propylenharnstoff (DMPU), Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethyl-propylenharnstoff, Dimethylol-5-hydroxypropylenharnstoff, Dimethylol-hexahydrotriazine, Dimethoxymethyluron, Tetramethylolacetylendiarnstoff, Dimethylolcarbamate und/oder Methylol-

acrylamid bewährt, da diese Verbindungen über entsprechende reaktionsfähige Gruppen verfügen, die mit den funktionellen Gruppen der Zellulose und mit den zugänglichen OH-Gruppen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate reagieren und gleichzeitig noch untereinander zwei- oder dreidimensional unter Ausbildung der polymeren Verbindung vernetzen. Ferner bewirken die zuvor genannten Verbindungen, daß bei zellulosehaltigen Material oder Zellulosematerial die Knittereigenschaften und Schrumpfeigenschaften erheblich verbessert werden.

Eine dritte Möglichkeit zur Fixierung der Cyclodextrine bzw. der Cyclodextrinderivate an dem erfindungsgemäßen textilen Material sieht vor, daß hierfür Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate eingesetzt werden, die mit Ankergruppen versehen sind. Hierbei diffundieren diese Ankergruppen in die amorphen Bereiche des textilen Materials und bewirken so überwiegend eine physikalische Bindung (über von der Waal'sche Wechselwirkungen) der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate zu dem textilen Material.

Bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform richtet sich die Art der Ankergruppe nach dem jeweiligen textilen Material. So werden beispielsweise für Polyestermaterialien solche Ankergruppen ausgewählt, die aus langkettigen Alkylresten, Arylresten und/oder Alkyl-Aryl-Resten, wie vorzugsweise lineare Oligomere von Äthylenglykoltetraphthalat, eingesetzt.

Die Menge an Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat, das das erfindungsgemäße textile Material enthält, richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsfall des textilen Materials. Das erfindungsgemäße textile Material weist zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate auf, wobei diese Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate vorzugsweise über den Querschnitt des textilen Materials in seinen äußeren Bereichen angeordnet sind.

Soll beispielsweise bei einem Cellulosematerial durch die Applikation der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate die Schweißaufnahme verringert werden, so liegt üblicherweise die Konzentration an Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten zwischen 4 und 8 Gew.-%, während bei einem entsprechenden Polyestermaterial wegen der größeren Hydrophobie die entsprechenden Konzentrationen der Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate zwischen 8 und 16 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße textile Material Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate auf, die aus 5 bis 12 Glukoseeinheiten aufgebaut sind. Hier konnte festgestellt werden, daß gerade diese Cyclodextrine Hohlräume von geeigneten Durchmessern aufweisen, um die eingangs genannten Verbindungen einzulagern. Insbesondere kann auch ein Gemisch an Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten eingesetzt werden, das aus α -, β - und γ -Cyclodextrinen bzw. den entsprechenden Derivaten besteht. Hierdurch wird ein breites Spektrum an unterschiedlichen Hohlraumdurchmessern angeboten, so daß auch unterschiedlich große Substanzen in diese Hohlräume eingelagert werden können.

Um die eingangs beschriebene Einlagerung des Schweißes bzw. der Schweißabbauprodukte zu fördern, sieht eine weitere, besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen textilen Materials vor, daß hieran ein β -Cyclodextrin bzw. ein entsprechendes Derivat eines β -Cyclodextrins chemisch und/oder physikalisch gebunden ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner mehrere Verfahren zur Herstellung der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen textilen Materialien.

So sieht eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, das bei schmelzgesponnenen oder aus Lösungsmitteln gesponnenen textilen Materialien anwendbar

ist, vor, daß der Schmelze bzw. der Lösung der für das Primärspinnen erforderlichen Polymeren das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, zugesetzt wird. Hierbei wird somit das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat bei der Herstellung (somit beim Primärspinnen) des textilen Materials direkt eingesponnen.

Um bei der zuvor beschriebenen Verfahrensweise zu erreichen, daß das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat vorzugsweise im äußeren Bereich des textilen Materials angeordnet ist, wird das aus der Spinn Düse austretende, vorzugsweise fadenförmige, Polymere schockartig abgekühlt, wodurch eine Migration des Cyclodextrins bzw. des entsprechenden Cyclodextrinderivates in die äußeren Bereiche eintritt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung des zuvor beschriebenen textilen Materials, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat chemisch an dem Material gebunden ist, sieht vor, daß man das Material mit gelösten bzw. dispergierten Cyclodextrinen bzw. Cyclodextrinderivaten bei einer Temperatur zwischen 50°C und 150°C derart behandelt, daß die zugänglichen funktionellen Gruppen des Materials vorzugsweise unter Abspaltung von Wasser mit den freien OH-Gruppen des Cyclodextrins reagieren.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des zuvor beschriebenen textilen Materials, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat chemisch an dem Material über eine polymere Verbindung gebunden ist, sieht vor, daß man das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des textilen Materials, zusammen mit den kondensierbaren Monomeren auf das textile Material aufbringt. Anschließend führt man eine thermische Behandlung durch, wodurch die kondensierbaren Monomeren in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material unter Ausbildung der polymeren Verbindung zwei- bzw. dreidimensional vernetzt werden. Gleichzeitig findet hierbei die chemische Einbindung in das vernetzende Monomere sowie die chemische Anbindung an das textile Material statt.

Vorzugsweise wendet man eine derartige Verfahrensweise bei solchen textilen Materialien an, die aus Zellulose bestehen oder zellulosehaltig sind. Als kondensierbare Monomere werden insbesondere Dimethylol-harnstoff (DMU), Dimethoxymethyl-harnstoff (DMUMe₂), Methoxymethyl-melamine, insbesondere Trimethoxymethylmelamin bis Hexamethoxymethyl-melamin, Dimethylol-alkandiol-diurethane, Dimethylol-äthylenharnstoff (DMEU), Dimethylol-dihydroxy-äthylenharnstoff (DMDHEU), Dimethylol-propylenharnstoff (DMPU), Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethyl-propylenharnstoff, Dimethylol-5-hydroxypropylenharnstoff, Dimethylol-hexahydrotriazinone, Dimethoxymethyl-uron, Tetramethylol-acetylendiarnstoff, Dimethylol-carbamate und/oder Methylol-acrylamid.

Bezüglich der Konzentration der kondensierbaren Monomeren ist festzuhalten, daß diese zwischen 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 Gew.-% und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des textilen Materials, variiert.

Um bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auch die erwünschte zwei- bzw. dreidimensionale Vernetzung unter chemischer Anbindung des Cyclodextrins bzw. Cyclodextrinderivates an die

funktionellen Gruppen des textilen Materials zu erreichen, betragen die Temperaturen bei der thermischen Behandlung 130°C bis 190°C, während die entsprechenden Verweilzeiten zwischen 1 Minute und 8 Minuten liegen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des zuvor beschriebenen textilen Materials, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat über eine Ankergruppe am textilen Material fixiert ist, sieht vor, daß man das mit der Ankergruppe versehene Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat in einem geeigneten Fluid löst bzw. dispergiert und daß man das textile Material bei einer Temperatur zwischen 60°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 130°C, mit der Lösung bzw. Dispersion des Cyclodextrins bzw. Cyclodextrinderivats behandelt. Vorzugsweise wird hierbei als Fluid Wasser verwendet.

Die Behandlungszeit variiert bei einem derartigen Verfahren abhängig von dem jeweils zu behandelnden textilen Material und der Behandlungstemperatur zwischen 10 Minuten und 90 Minuten. Als Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate werden bei dem zuvor beschriebenen Verfahren insbesondere solche Verbindungen ausgewählt, die als Ankergruppe einen linearen und/oder verzweigten Alkylrest, einen Arylrest, einen Alkyl-Arylrest und/oder einen oligomeren Äthylenglykolterephthalatrest aufweisen, wobei insbesondere die zuletzt genannten drei Ankergruppen bei Polyestermaterialien anzuwenden sind.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Materials sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Material sowie das erfindungsgemäße Verfahren werden nachfolgend anhand der Zeichnung und in Verbindung mit dem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch eine Faser mit einem chemisch an der Faser gebundenen α -Cyclodextrin;

Fig. 2 schematisch eine Faser mit einem chemisch an der Faser über eine bifunktionelle Verbindung gebundenes, β -Cyclodextrin; und

Fig. 3 schematisch eine Faser, an die ein γ -Cyclodextrin über eine Ankergruppe physikalisch gebunden ist.

In Fig. 1 ist schematisch eine insgesamt mit 1 bezeichnete Faser dargestellt, bei der ein α -Cyclodextrin 2 an die frei zugänglichen funktionellen Gruppen der Faser 1 chemisch gebunden ist. Hierbei handelt es sich bei der Faser 1b um eine Baumwollfaser, die frei zugängliche OH-Gruppen aufweist, die mit den entsprechenden OH-Gruppen des α -Cyclodextrins unter Wasserabspaltung und Ausbildung einer Äthergruppe reagieren, wie dies bei 5 abgebildet ist.

Bei der Faser 1a handelt es sich um eine solche Faser, die freie Carboxylgruppen aufweist, die mit den entsprechenden OH-Gruppen des α -Cyclodextrins unter Wasserabspaltung und Esterbildung die gewünschte chemische Anbindung des α -Cyclodextrins an der Faser bewirken. Bei der Faser 1a kann es sich beispielsweise um eine Polyamid 6-, Polyamid 6.6-, eine Acetat- oder Polyesterfaser handeln.

Wie der Fig. 1a, die das α -Cyclodextrin schematisch wiedergibt, zu entnehmen ist, besitzt das an der Faser 1 chemisch gebundene α -Cyclodextrin einen polaren äußeren Mantel 6, der durch die Glukoseeinheiten gebildet ist, und einen unpolaren Hohlraum 7, der zur Aufnahme von Schweiß, Schweißabbauprodukten, Kunststoffen oder Schmutz dient, wie dies zuvor ausführlich beschrieben ist. Hierbei ist in der Fig. 1a schematisch eine Buttersäure eingezeichnet, die in dem Hohlraum 7 eingelagert ist.

Der Hohlraum 7 besitzt einen Durchmesser d_1 von 500 pm, während die Höhe h des α -Cyclodextrins 780 pm und der äußere Durchmesser b_1 1370 pm beträgt.

In der Fig. 2 sind verschiedene Möglichkeiten zur Anbin-

dung eines β -Cyclodextrins an eine Faser 1 aufgezeigt, wobei es sich bei der Faser 1 der Fig. 2 um eine Polyamidfaser handelt.

Hier besteht zunächst die Möglichkeit, die freien, äußeren OH-Gruppen des β -Cyclodextrins mit freien, funktionellen Carboxylgruppen der Faser unter Abspaltung von Wasser umzusetzen, so daß das Cyclodextrin an die Faser über eine Estergruppe chemisch gebunden ist, wie dies bei 8 gezeigt ist. Ebenso kann man auch die freien, endständigen primären Amingruppen der Polyamidfaser unter Abspaltung von Wasser mit den freien OH-Gruppen des β -Cyclodextrins reagieren lassen, so daß die chemische Anbindung in diesem Fall über eine sekundäre Amingruppe erfolgt.

Im oberen Abschnitt der Fig. 2 ist eine weitere, mit 9 bezeichnete Art der chemischen Anbindung des β -Cyclodextrins abgebildet. Hier wird die Faser zunächst mit einer Halogencarbonsäure, beispielsweise einer Chlorcarbonsäure, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff (bzw. Salzsäure) an der freien, primären Amingruppe umgesetzt. Anschließend erfolgt die Veresterung der nunmehr einseitig an der Faser chemisch gebundenen bifunktionellen Verbindung, so daß das entsprechende Cyclodextrin chemisch an der Faser fixiert ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst das Cyclodextrin zu verestern und dann anschließend die Fixierung an den Amingruppen der Faser vorzunehmen.

Unter 10 ist eine weitere Möglichkeit der Anbindung des Cyclodextrins über eine bifunktionelle Gruppe dargestellt. Hierbei wird ein endständiges Halogenamin, beispielsweise Chloralkylamin, bei dem es sich um ein primäres oder sekundäres Amin handeln kann, mit den freien Aminoendgruppen der Faser einerseits und der Abspaltung von Halogenwasserstoffverbindungen und den freien OH-Gruppen des Cyclodextrins andererseits unter Abspaltung von Wasser umgesetzt, so daß das β -Cyclodextrin entsprechend über sekundäre Amine an die Faser 1 chemisch gebunden ist.

Wie bereits vorstehend bei Fig. 1 beschrieben, weist auch das β -Cyclodextrin einen Hohlraum 7 bzw. einen Mantel 6 auf, wobei hier bei dem β -Cyclodextrin die entsprechenden Durchmesser d_2 650 pm, b_2 1530 pm und die Höhe h 780 pm betragen.

In Fig. 3 ist schließlich ein γ -Cyclodextrin 4 abgebildet, das über Ankergruppen 11 bzw. 12 an der Faser 1 fixiert ist. Hierbei sind die Ankergruppen 11 bzw. 12 in die amorphen Bereiche der Faser 1 eindiffundiert und werden dort nach den gleichen Mechanismen gehalten, wie dies für Dispersionsfarbstoffe zutrifft, somit überwiegend durch physikalische Kräfte. Um dies zu erreichen, besteht die Ankergruppe 11 aus einem linearen, oligomeren Äthylenglykoltetraphthalat, das über eine entsprechende Estergruppe, die durch Umsetzung der entsprechenden freien Säure mit den freien OH-Gruppen des γ -Cyclodextrins gebildet ist, an dem γ -Cyclodextrin gebunden ist.

Bei der Ankergruppe 12 handelt es sich um ein Triphenylmethan-derivat, das eine endständige Carboxylgruppe aufweist, die mit der freien OH-Gruppe des γ -Cyclodextrins verestert ist.

Auch hier weist das entsprechende γ -Cyclodextrin den zuvor beschriebenen Hohlraum 7 und den entsprechenden Mantel 6 auf, wobei die entsprechenden Maße d_3 850 pm, h 780 pm und b_3 1690 pm sind.

Ausführungsbeispiel

Ein Baumwollstandardgewebe mit einem Flächengewicht von 100 g/m² (Leinwandbindung) wurde mit den nachfolgenden flotten foulardiert, wobei das Gewebe zunächst für 2 Minuten in die Flotte eingetaucht und anschließend mit 3 m/min bei einem Liniendruck von 40 Kp/cm² foulardiert

wurde.

Nach einer Lagerzeit von 1 1/2 Stunden wurden die Proben auf einem Laborspannrahmen bei 150°C innerhalb von 2 Minuten auskondensiert.

Die Flottenzusammensetzung war wie folgt:

Dimethylolharnstoff 50 g/l

Magnesiumchloridhexahydrat 10 g/l

Ammoniumsulfat 1 g/l und

β -Cyclodextrin 0 g/l, 10 g/l, 20 g/l, 30 g/l, 40 g/l und 50 g/l.

Anschließend wurden die zuvor mit dem Cyclodextrin und der Hochveredlung ausgerüsteten Gewebeproben in eine Standardbuttersäurelösung (10 g/l) eingetaucht und nach Abquetschen und Abspülen die in der Standardlösung verbleibende Buttersäurekonzentration gaschromatografisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden Abb. 1 wiedergegeben.

Wie der Abb. 1 eindeutig zu entnehmen ist, binden die Gewebe mit steigender Konzentration an β -Cyclodextrin steigende Mengen an Buttersäure, was in einer entsprechenden Verarmung der Standardlösung an Buttersäure erkennbar ist.

Die mit unterschiedlichen Buttersäuremengen beladenen Gewebe wurden hiernach einmal bei 30°C während 10 Minuten gewaschen, wobei die Waschflotte 2 g/l eines handelsüblichen Waschmittels enthielt. Anschließend wurde zweimal während 10 Minuten bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 mit Wasser gespült.

Durch Pyrolyse-Gaschromatographie wurden die gewaschenen Proben auf Buttersäure kontrolliert. Hierbei konnte keine Buttersäure mehr nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden die Proben 50 mal unter den zuvor beschriebenen Bedingungen gewaschen. Anschließend wurden die so häufig gewaschenen Proben erneut in die Standardlösungen der Buttersäure eingelegt und nach Abquetschen und Abspülen die Verarmung der Flotte an Buttersäure festgestellt. Hierbei ergab sich eine Restbuttersäurekonzentration in der Flotte, die identisch mit den Werten war, die in Abb. 1 wiedergegeben sind. Somit ist festzuhalten, daß das β -Cyclodextrin dauerhaft chemisch über die polymere Verbindung an dem Baumwollgewebe gebunden ist.

Patentansprüche

1. Textiles Material, insbesondere Faser, Filament, Garn, Haufwerk oder Flächengebilde, mit einer auf das Material applizierten Ausrüstung, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als Ausrüstung mindestens ein Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat aufweist in einer Konzentration zwischen 0,5 und 25 Gew%, bezogen auf das textile Material, das chemisch und/oder physikalisch an dem textilen Material fixiert ist.
2. Textiles Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder das Cyclodextrinderivat in die Faser, das Filament und/oder das Garn eingesponnen ist.
3. Textiles Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder das Cyclodextrinderivat über eine polymere Verbindung chemisch an dem textilen Material gebunden ist.
4. Textiles Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das textile Material zellulosehaltig ist oder aus Zellulose besteht und daß die polymere Verbindung Dimethylol-harnstoff, Dimethoxymethylharnstoff, Methoxymethyl-melamine, Dimethylol-alkandiol-diurethane, Dimethylol-äthylenharnstoff, Dimethylol-dihydroxyäthylenharnstoff, Dimethylol-propylenharnstoff, Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethyl-

propylenharnstoff, Dimethylol-5-hydroxypropylenharnstoff, Dimethylolhexahydrotriazinone, Dimethoxymethyl-uron, Tetramethylolacetylendiharnstoff, Dimethylol-carbamate und/oder Methylol-acrylamid ist.

5. Textiles Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat über an dem Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat gebundene Ankergruppen chemisch und/oder physikalisch in dem Material fixiert ist.

6. Textiles Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ankergruppen lineare und/oder verzweigte Alkylgruppen, Arylgruppen, lineare und/oder verzweigte Alkyl-Arylgruppen und/oder lineare oligomere Äthylenglykolteterephthalatgruppen sind.

7. Textiles Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material aufweist.

8. Textiles Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat aufweist, das aus 5 bis 12 Glukoseeinheiten aufgebaut ist.

9. Textiles Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch von α -, β - und γ -Cyclodextrinen bzw. ein Gemisch der entsprechenden Derivate davon aufweist.

10. Textiles Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein β -Cyclodextrin und/oder ein entsprechendes Derivat davon aufweist.

11. Textiles Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat über den Querschnitt des textilen Materials gesehen überwiegend in den äußeren Bereichen angeordnet ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines schmelzgesponnenen oder aus einem Lösungsmittel gesponnenen textilen Materials nach Anspruch 2, bei dem man das für das Primärspinnen erforderliche Polymere aufschmilzt oder in einem Lösungsmittel auflöst und die Schmelze bzw. die Lösung durch eine geeignete Spinnndüse unter Ausbildung der synthetischen Faser, des synthetischen Filamentes bzw. des synthetischen Garnes führt, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung bzw. Schmelze das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, zusetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere unmittelbar nach dem Austritt aus der Spinnndüse schockartig abkühlt.

14. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach Anspruch 1, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat chemisch an dem Material gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man das Material mit gelöstem bzw. dispergiertem Cyclodextrin bzw. dem entsprechenden Derivat davon bei einer Temperatur zwischen 50°C und 150°C derart behandelt, daß die zugänglichen funktionellen Gruppen des Materials unter Abspaltung insbesondere von Wasser mit den freien H-Gruppen des Cyclodextrins bzw. des entsprechenden Derivates reagieren.

15. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach einem der Ansprüche 1, 3 und 7 bis 11, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat chemisch an dem Material über eine polymere Verbindung gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat in einer Konzentration zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, vor-

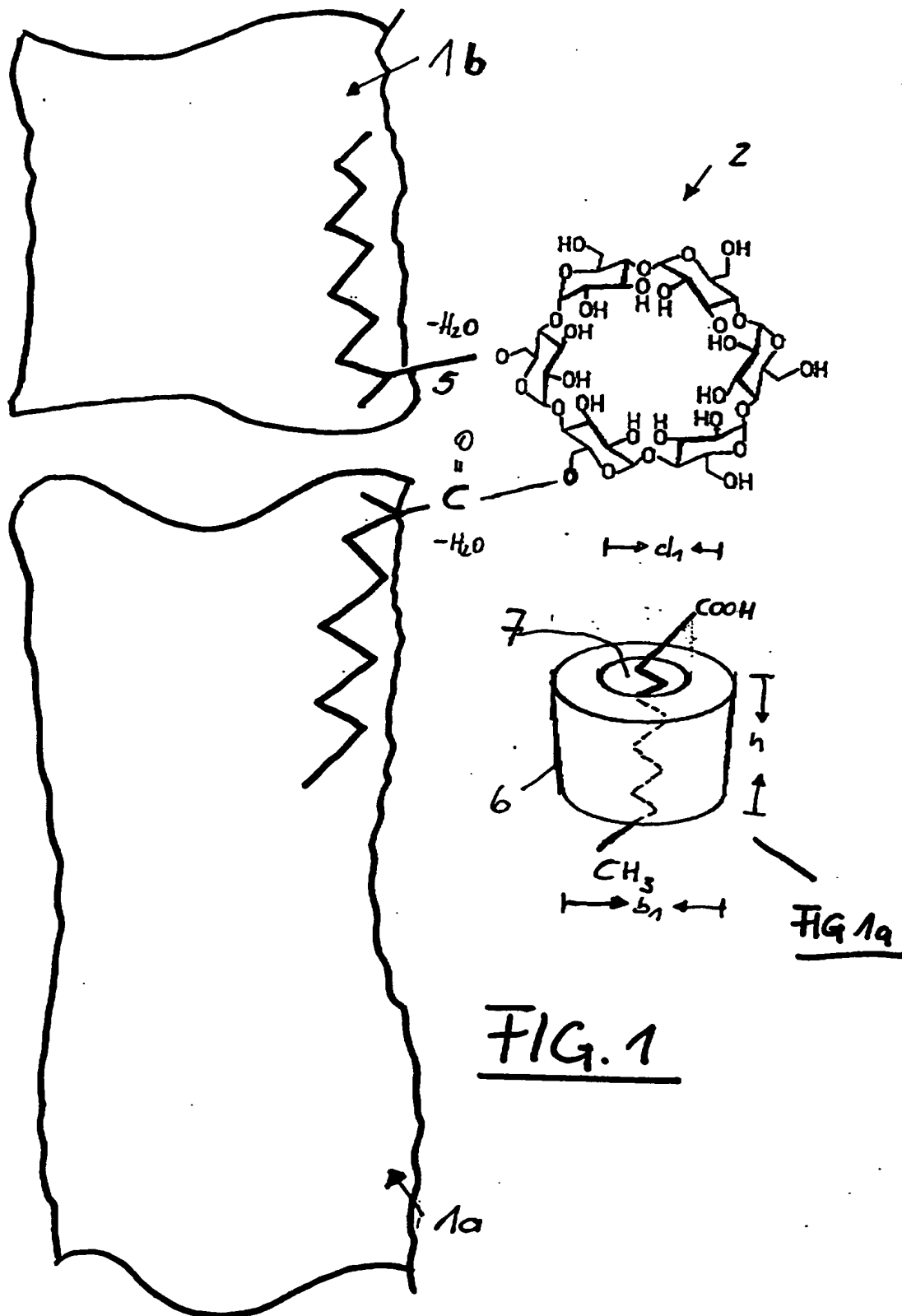
zugsweise zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, zusammen mit den kondensierbaren Monomeren in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, auf das textile Material aufbringt und daß man anschließend eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 130°C und 190°C für 1 bis 8 Minuten durchführt.

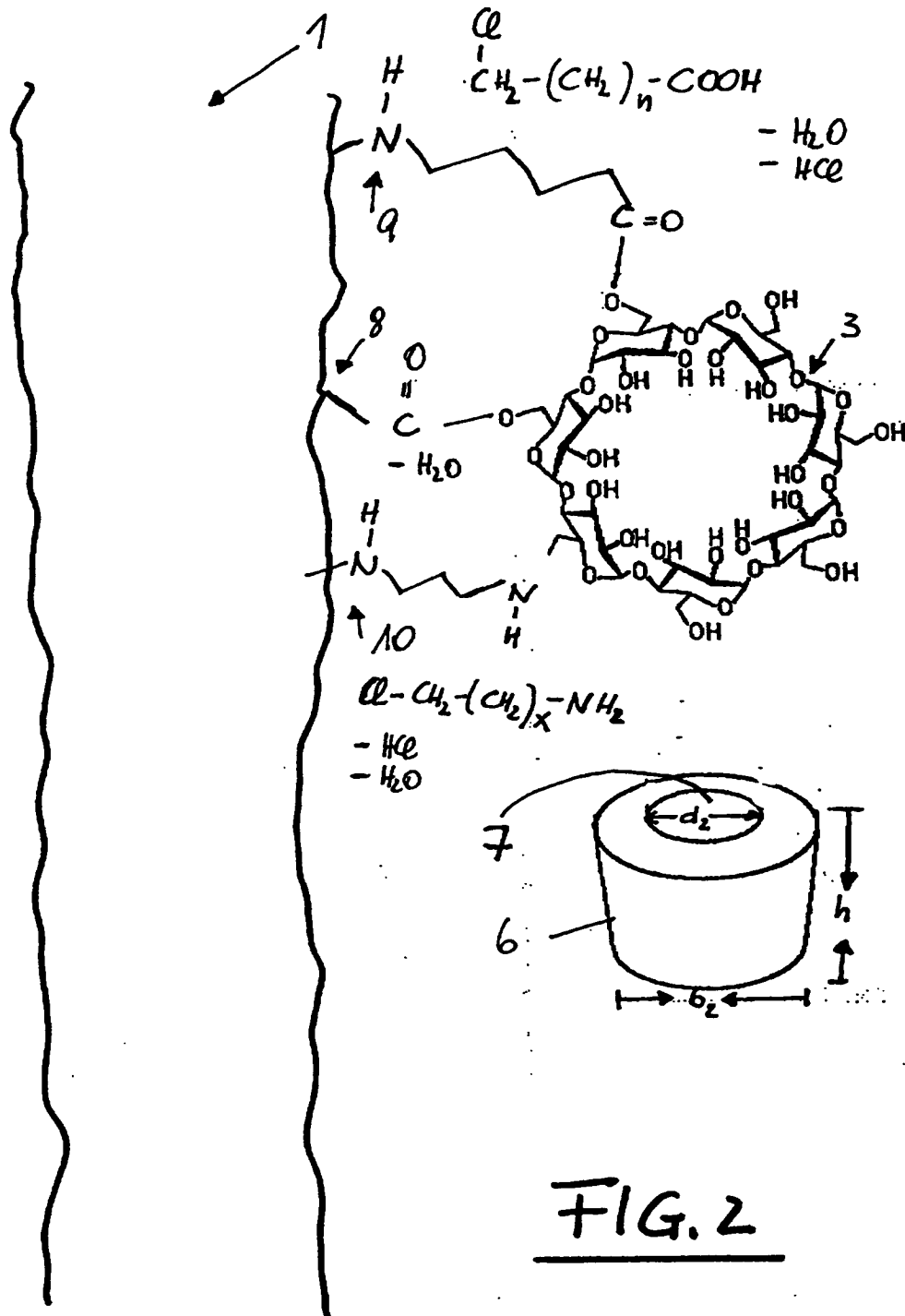
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die kondensierbaren Monomeren in einer Konzentration von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, aufbringt.

17. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach einem der Ansprüche 1 und 5 bis 11, bei dem das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat über eine Ankergruppe am textilen Material fixiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit der Ankergruppe chemisch verbundene Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat in einem geeigneten Fluid löst bzw. dispergiert und daß man das textile Material bei einer Temperatur zwischen 60°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 130°C, während 10 Minuten bis 90 Minuten mit der Lösung bzw. Dispersion behandelt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat in Wasser löst bzw. dispergiert.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen





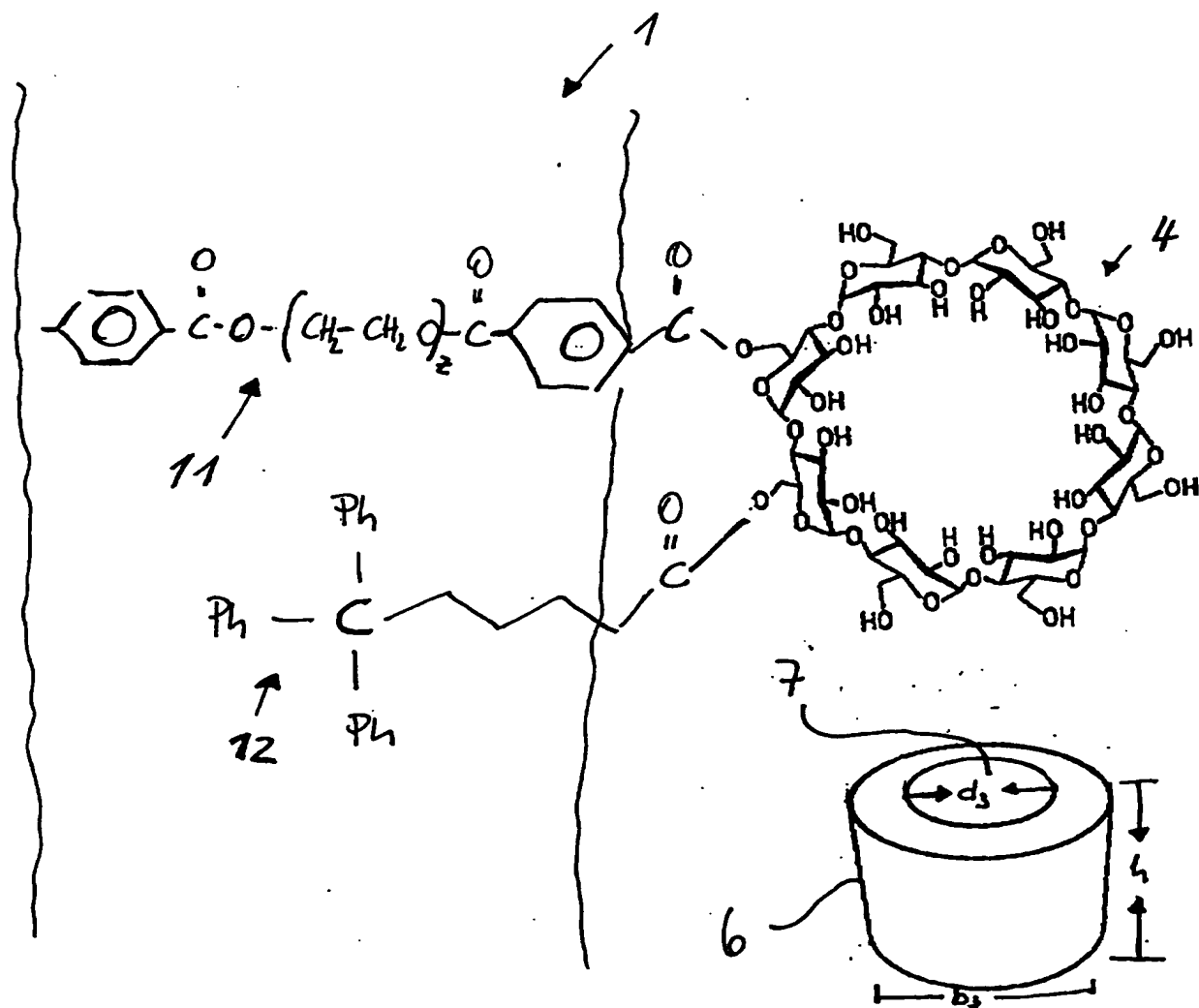


FIG. 3

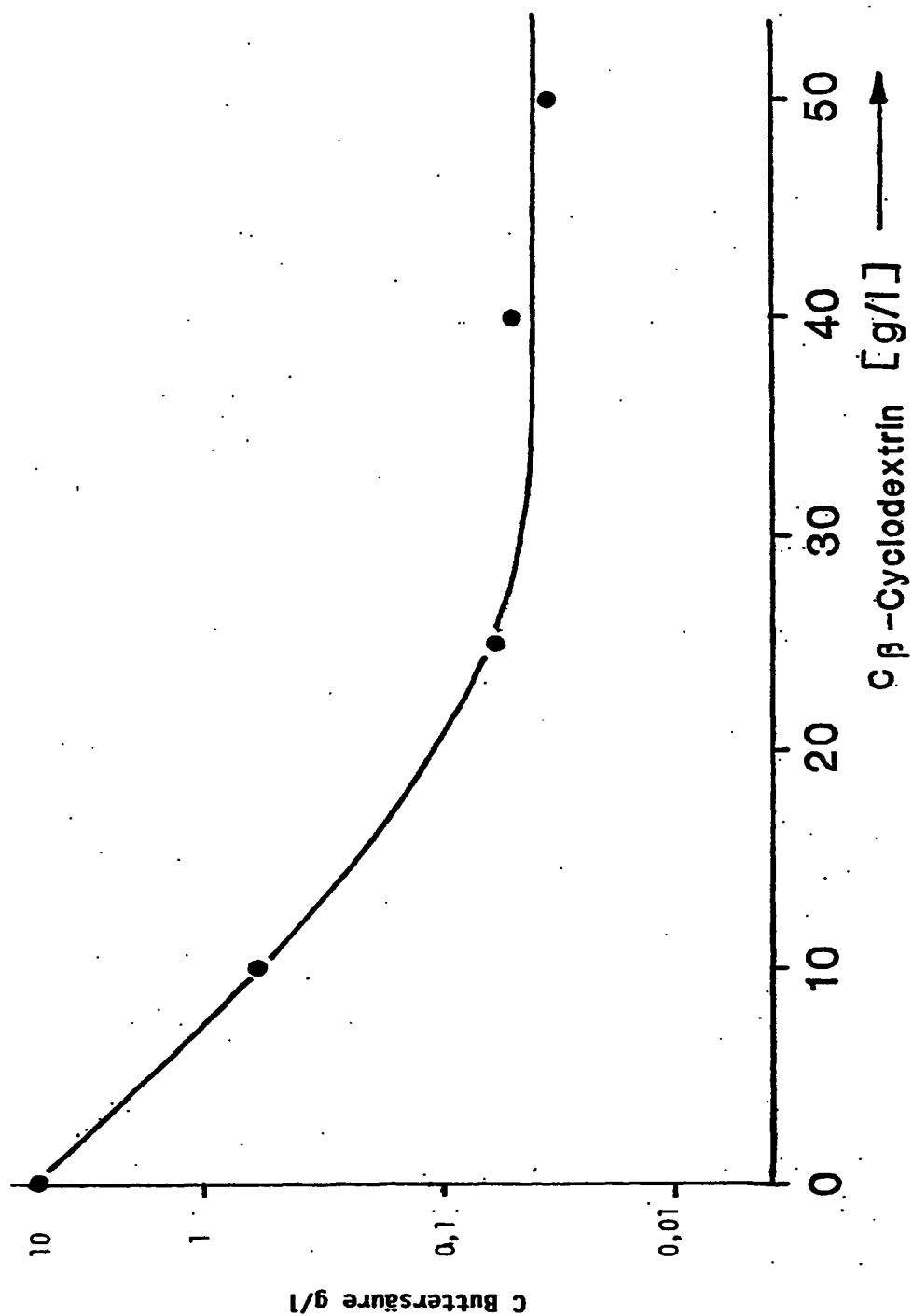


Abb. 1